

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-112485

⑫ Int. Cl.³
D 21 C 3/00

識別記号 廷内整理番号
7921-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ パルプの製造方法

⑮ 特 願 昭55-178700
⑯ 出 願 昭55(1980)12月19日
⑰ 発明者 野村芳禾
市川市原木3-15-3-104

⑱ 発明者 矢口時也
東京都江戸川区東篠崎町5280
⑲ 出願人 本州製紙株式会社
東京都中央区銀座5丁目12番8号

明細書

1. 発明の名称

パルプの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. リグノセルロース物質をアルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解する工程において蒸解液に水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物とポリアルキレンオキサイドポリマーを添加して蒸解することを特徴とするパルプの製造方法。
2. 水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物が、1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンまたは9,10-ジヒドロキシアントラセンである特許請求の範囲①項記載のパルプの製造方法。
3. ポリアルキレンオキサイドポリマーがポリエチレンオキサイドまたはポリエチレンオキサイドポリブロビレンオキサイドの高級脂肪酸またはアルコール付加物である特許請求の範囲①項記載のパルプの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリパルプまたは亜硫酸塩パルプ製造の蒸解工程において、通常の蒸解液にジヒドロキシアントラセン化合物およびポリアルキレンオキサイドポリマーを添加して蒸解することを特徴とするパルプの製造方法に関する。本発明において、アルカリパルプとはクラフト法、ソーダ法、炭酸ソーダ法、ポリサルファイト法等の各種アルカリ蒸解パルプの総称であり、また亜硫酸塩法パルプとはアルカリ性亜硫酸塩法、中性亜硫酸塩法、重亜硫酸塩法の各種亜硫酸塩法パルプの総称である。木材、バガス、麻その他のリグノセルロース物質からパルプを製造するに際し、パルプ化歩留を向上させるとともに蒸解速度を高め、パルプ品質の向上をはかることは、原木原単位やエネルギー原単位を低下させて良質な製品を経済的に生産させるために不可欠の条件であり、それを目的とした種々の試みがなされてきた。例えば特開昭53-74104号「パルプの製造方法」(本州製紙出願)においては、リグノセルロース物質をアル

カリ性薬液または亜硫酸塩法薬液で処理するバルブ化工程において、少量のヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセン誘導体を添加して蒸解を行なうことを特徴とする方法が示されている。この中でヒドロキシアントラセンまたはその誘導体とは、ジヒドロキシアントラセン及びジヒドロジヒドロキシアントラセンなどに代表される水溶性ヒドロキシアントラセン化合物である。

一方水に不溶のキノン化合物またはヒドロキシル基を含有する有機環式化合物の微粉形でこれと表面活性剤を含むバルブ製造用の試剤は特開昭55-6585号「バルブ製造用試剤」(バイエルアクチエンゲゼルシャフト出願)によつて、また非水溶性キノン化合物の粉末とイオン性界面活性剤とが均一に混合している水分散系キノン化合物の組成物については、特開昭54-100332号「キノン化合物の組成物およびその製造法」(新日本製鐵化学出願)に示されている。特開昭55-6585号や特開昭56-

め例えば水分の低い木材チップや樹脂分の多いチップ、或いは蒸解工程においてチップへの薬液浸透時間の短い場合は、ジヒドロキシアントラセン化合物の単独添加では木材チップ内部へのジヒドロキシアントラセン化合物の浸透拡散が十分でなく、従つてその添加効果を十分發揮させることができなかつた。

本発明は蒸解時の薬液、濃度において、化学的に安定で且つジヒドロキシアントラセン化合物の木材チップへの浸透を促進させるポリアルキレンオキサイドポリマーを、ジヒドロキシアントラセン化合物と併用することにより、速かにジヒドロキシアントラセンをチップ内部へ浸透させ、蒸解初期に起る顕著なヘミセルロースの分解除去を、ジヒドロキシアントラセン化合物のピーリング反応抑制作用で防止し、効果的な蒸解歩留向上とバルブ品質向上を達成しようとするものである。本発明に用いる水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物は、9,10-ジヒドロキシアントラセン(アントラハイドロキ

ノン)または1,4-ジヒドロー-9,10-ジヒドロキシアントラセンが適し、これをリグノセルロース物質に対し0.005~3%好ましくは0.01~0.1%を添加する。またこれと併用するポリアルキレンオキサイドポリマーとしては、ポリエチレンオキサイドまたはポリエチレンオキサイドポリブロビレンオキサイドの高級脂肪酸またはアルコールの付加物例えばポリエチレンオキサイドポリブロビレンオキサイドコポリマー等が用いられ、その添加量はリグノセルロース物質の重量の0.001~1%、好ましくは0.002~0.5%を通常の蒸解液に添加して蒸解する。例えばこの9,10-ジヒドロキシアントラセンはアントラキノンをハイドロカルバイトで還元して得られ、また1,4-ジヒドロー-9,10-ジヒドロキシアントラセンはナフトキノンとオクタジエンとのディールスアルダー反応付加物から容易に得ることができ、これらの水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物は通常の蒸解液へ容易に溶解する。以下実施例により説

第 1 表

ジヒドロジヒドロキシアントラ ジヒドロジヒドロキシアントラ 通常のクラ
センとポリエチレンオキサイド センのみを添加したクラ フト法
ポリプロピレンオキサイドコポリマー フト溶解(特開昭53-
マ-を併用したクラフト) 74104号の方法)

溶解歩留率	49.6	48.6	46.5
カッパー価	4.0	4.2	5.1
比破裂度	7.8	6.9	6.2
破断長さ	8.5	8.2	7.0
比引裂度	170	170	170

実施例 2

広葉樹テップ 600 g を 4 L のオートクレー
に詰め、これに活性アルカリ 1.7 g、催化度 2.5
g のクラフト溶解液を加え、さらにジヒドロジ
ヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサ
イドポリプロピレンオキサイドコポリマー(三
洋化成株式会社製ニードルボール P B - 74) を
それぞれ対テップ重量 0.05 g と 0.005 g を添
加して 185 °C で 7.5 分間溶解した。一方、比
較のため通常のクラフト法およびクラフト法に
ジヒドロジヒドロキシアントラセンのみを 0.05
g 添加した溶解を行なつた。これらの結果は第
1 表に示す通りである。

加した溶解も行なつた。

これらの結果を第 2 表に示す。

第 2 表

ジヒドロキシアントラセン、ジヒドロキシアントラセン 通常のソーダ法
とポリエチレンオキサイドを添加したソーダ法
ポリプロピレンオキサイド
コポリマーを併用した
ソーダ法(本発明) (特開昭53-
74104号の方法)

溶解歩留率	54.8	53.9	53.0
カッパー価	4.4	5.0	7.8
比破裂度	4.7	4.8	3.0
破断長さ	6.3	6.1	4.5
比引裂度	110	110	100

実施例 3.

亞麻 400 g を 4 L のオートクレーに詰め、
これに Na₂SO₃ 1.8 g、NaOH 3 g を含む溶解液
を加え、さらにジヒドロジヒドロキシアントラ
センとポリエチレンオキサイドコポリマー(三洋
化成製イオキット 800) をそれぞれ 0.05 g、

0.005 g を添加し、180 °C で 4 時間溶解した。
別に比較のためジヒドロジヒドロキシアントラ
センのみを 0.05 g を添加した通常のソーダ法及
び通常の亜硫酸ソーダ法について溶解試験を行
なつた。

これらの結果を第 3 表に示す。

第 3 表

ジヒドロジヒドロキシアン、ジヒドロジヒドロキシアン 亜硫酸ソーダ法
トランセンとポリエチレノ トランセンのみを添加した
オキサイドコポリマーを併用 亜硫酸ソーダ法(特
した亜硫酸ソーダ法 74104号
(本発明) の方法)

溶解歩留率	63.7	62.5	58.5
カッパー価	6	8	12
比破裂度	9.2	8.9	7.6
比引裂度	190	190	170

手続補正書(自免)

昭和56年12月10日

特許庁長官 島田春樹 様

1. 事件の表示

昭和55年特許第178700号

2. 発明の名稱

バルブの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒104 東京都中央区銀座五丁目12番8号

名 株 (540) 本州製紙株式会社

代表取締役 田原 元

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

特開昭57-112485(4)

5. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を下記の通り補正する。

特許請求の範囲

1. リグノセルロース物質をアルカリ煮解または重油酸塩溶解する工程において水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物とポリアルキレンオキサイドポリマーを添加して溶解することを特徴とするバルブの製造方法。

2. 水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物が、1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンまたは9,10-ジヒドロキシアントラセンである特許請求の範囲第1項記載のバルブの製造方法。

3. ポリアルキレンオキサイドポリマーがポリエチレンオキサイドまたはポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドの高級脂肪酸またはアルコール付加物である特許請求の範囲第1項記載のバルブの製造方法。

(2) 明細書第2頁第2行の「通常の蒸解液に」を

削除する。

- (3) 同第3頁第2~3行の「ヒドロキシアントラセンまたは」を削除する。
- (4) 同第3頁第6行の「またはその」を削除する。
- (5) 同第3頁第6~7行の「ジヒドロキシアントラセン及び」を削除する。
- (6) 同第5頁第1~8行の「ジヒドロキシアントラセン」を「ジヒドロキシアントラセン化合物」と補正する。
- (7) 同第6頁第8~10行の「例えばポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマー等」を削除する。
- (8) 同第6頁第12行の「通常の蒸解液に」を「通常の蒸解時に」と補正する。
- (9) 同第6頁第20行の「容易に溶解する。」と「以下実験例により」の間に、次の文章を加入する。

「これと併用するポリアルキレンオキサイドポリマーは、通常の蒸解液へジヒドロキシアントラセン化合物と同時に溶解せしめてもよいし、

またジヒドロキシアントラセン化合物とは別に、木釜の人口でチップに直接添加してもよい。

一方水に不溶性のキノン化合物(例えばアントラキノン)に本発明のポリアルキレンオキサイドポリマーを併用しても、蒸解初期にはキノン化合物は蒸解液に不溶性であるからチップ内部への浸透促進には何らの効果がない。

従つて本発明の場合と異なり蒸留向上、蒸解促進には何ら併用効果は認められない。」

10. 同第10頁第3段の次に、下記の実験例4を加入する。

実験例4

広葉樹チップ7.00gを4mlのオートクレープに詰め、これにNaOH 15.5% (Na₂Oとして) のソーダ蒸解液を加え、さらに1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマー(東邦化学製D-257)をそれぞれチップの乾燥重量に対し、0.02%と0.005%を添加し、155℃で75分間蒸解した。

一方比較のため水に不溶性のアントラキノンについても同様の実験を行なつた。

これらの結果を表を表に示すが、本発明の水に可溶性のジヒドロジヒドロキシアントラセンには脱色剤の併用効果があるが、水に不溶性のアントラキノンには併用効果はないことがわかる。

特開昭57-112485(5)

表 4						
(本発明)						
溶解歩留 %	54.9	53.8	53.0	53.1	52.9	
カーバー倍	4.6	5.1	6.5	6.4	7.9	
比被要量	4.7	4.2	3.7	3.6	3.1	
溶解度 g/L	6.5	6.1	5.6	5.5	4.5	
比引張率	115	115	105	105	100	

手続補正書(自発)

昭和57年2月9日

特許庁長官 島田春樹

1. 事件の表示

昭和55年特許願第178700号

2. 発明の名称

パルプの製造方法

3. 補正をする者

事件との關係 特許出願人

住所 平104 東京都中央区銀座五丁目12番8号

名称 (540) 本州製紙株式会社

代表取締役 桥 原

4. 補正の対象

発明の範囲と明細書全文

5. 補正の内容

別紙の通り

明細書

1. 発明の名称

パルプの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. リグノセルロース物質をアルカリ蒸解または重焼成塩蒸解する工程において水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物とポリアルキレンオキサイドポリマーを添加して蒸解することを特徴とするパルプの製造方法。

2. 水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物が、1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンまたは9,10-ジヒドロキシアントラセンである特許請求の範囲第1項記載のパルプの製造方法。

3. ポリアルキレンオキサイドポリマーがポリエチレンオキサイドまたはポリエチレンオキサイドポリブロピレンオキサイドの高級脂肪酸、アルコール、アルキルエノールまたは多価エノール付加物及びこれらの縮合エステル、錯酸エステル、またはカルボン酸塩である特許請求

の範囲を1項記載のバルブの製造方法。

5. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリバルブまたは亜硫酸塩バルブ製造の蒸解工程において、ジヒドロキシアントラセン化合物およびポリアルキレンオキサイドポリマーを添加して蒸解することを特徴とするバルブの製造方法に関する。本発明において、アルカリバルブとはクラフト法、ソーダ法、炭酸ソーダ法、ポリサルファイト法等の各種アルカリ蒸解バルブの総称であり、また亜硫酸塩法バルブとはアルカリ性亜硫酸塩法、中性亜硫酸塩法、重亜硫酸塩法の各種亜硫酸塩法バルブの総称である。木材、バガス、豚その他のリグノセルロース物質からバルブを製造するに際し、バルブ化歩留を向上させるとともに蒸解速度を高め、バルブ品質の向上をはかることは、原木原単位やエネルギー原単位を低下させて良質な製品を経済的に生産させるために不可欠の条件であり、それを目的とした種々の試みがなされてきた。例えば特開昭58-74104号「バ

ルブの製造方法」(本州製紙出願)においては、リグノセルロース物質をアルカリ性薬液または亜硫酸塩法薬液で処理するバルブ化工程において、少量のヒドロキシアントラセン誘導体を添加して蒸解を行なうことを特徴とする方法が示されている。この中でヒドロキシアントラセン誘導体とは、ジヒドロキシアントラセンなどに代表される水溶性ヒドロキシアントラセン化合物である。

一方水に不溶のキノン化合物またはヒドロキシル基を含有する有機環式化合物の微粉形でこれと表面活性剤を含むバルブ製造用の試剤は特開昭55-6585号「バルブ製造用試剤」(バイエルアクチエンゼルジャフト出願)によつて、また非水溶性キノン化合物の粉末とイオン性界面活性剤とが均一に混合している分散系キノン化合物の組成物については、特開昭54-100332号「キノン化合物の組成物およびその製造法」(新日本製鐵化学出願)に示されている。特開昭55-6585号や特開昭54

-100332号は何れも水に不溶性のキノン化合物を微粉化してこれに活性剤を組合せ、安定な水系のキノン化合物懸濁液を得ることを目的としたもので、水に不溶性のキノン化合物の微粉末を活性剤の働きで水に分散させようという主旨のものである。

本発明はそのままでも水に可溶なジヒドロキシアントラセン化合物とアルカリ蒸解や亜硫酸塩蒸解工程でも安定なポリアルキレンオキサイドポリマーを組合せて用いることにより、木材チップのようなリグノセルロース物質へのジヒドロキシアントラセン化合物の浸透拡散が促進され、取率向上、蒸解速度向上、バルブ品質の向上がジヒドロキシアントラセン化合物の単独添加よりも更に改善されることを見出したものである。

一般に木材チップについては、NaOH、Na₂S、Na₂SO₄などの浸透は比較的速いが、分子の大きいジヒドロキシアントラセン化合物の木材チップ内部への浸透拡散速度は極めて遅い。このた

め例えば水分の低い木材チップや樹脂分の多いチップ、或いは蒸解工程においてチップへの薬液浸透時間の短い場合は、ジヒドロキシアントラセン化合物の単独添加では木材チップ内部へのジヒドロキシアントラセン化合物の浸透拡散が十分でなく、従つてその添加効果を十分發揮させることができなかつた。

本発明は蒸解時の蒸散、縮聚において、化学的に安定で且つジヒドロキシアントラセン化合物の木材チップへの浸透を促進させるポリアルキレンオキサイドポリマーを、ジヒドロキシアントラセン化合物と併用することにより、速かにジヒドロキシアントラセン化合物をチップ内部へ浸透させ、蒸解初期に起こる顕著なヘミセルロースの分解溶出を、ジヒドロキシアントラセン化合物のピーリング反応抑制作用で防止し、効果的な蒸解歩留向上とバルブ品質向上を達成しようとするものである。本発明に用いる水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物は、9,10-ジヒドロキシアントラセン(アントラハイド

ロキノン)または1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンが適し、これをリグノセルロース物質に対し0.005~3多好ましくは0.01~0.1を添加する。またこれと併用するポリアルキレンオキサイドポリマーとしては、ポリエチレンオキサイドまたはポリエチレンオキサイドポリブロビレンオキサイドの高級脂肪酸、アルコール、アルキルフェノールまたは多環フェノールの付加物及びこれらの健強エステル、健強エスチルまたはカルボン酸塩が用いられ、その添加量はリグノセルロース物質の重量の0.001~1%、好ましくは0.002~0.5%を通常の蒸解時に添加して蒸解する。例えばこの9,10-ジヒドロキシアントラセンはアンドラキノンをハイドロサルファイトで還元して得られ、また1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンはナフトキノンとブタジエンとのデイールスアルダー反応付加物から容易に得ることができ、これらの水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物は通常の蒸解液へ容易に

溶解する。

これと併用するポリアルキレンオキサイドポリマーは、通常の蒸解液へジヒドロキシアントラセン化合物と同時に溶解せしめてもよいし、またジヒドロキシアントラセン化合物とは別に、本塗の入口でチップに直接添加してもよい。

一方水に不溶性のキノン化合物(例えはアントラキノン)に本発明のポリアルキレンオキサイドポリマーを併用しても、蒸解初期にはキノン化合物は蒸解液に不溶性であるからチップ内部への浸透促進には何らの効果がない。

従つて本発明の場合と異なり歩留向上、蒸解促進には何ら併用効果は認められない。

以下実施例により説明する。

実施例1:

広葉樹チップ600gを4Lオートクレーブに詰め、これに活性アルカリ1.7g、健化度25%のクラフト蒸解液を加え、さらにジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリブロビレンオキサイドコポリマー(三

洋化成株式会社製ニューポールドヨー74)をそれぞれ対チップ重量0.05gと0.005gを添加して165℃で75分間蒸解した。一方、比較のため通常のクラフト法およびクラフト法にジヒドロジヒドロキシアントラセンのみを0.05gを添加した蒸解を行なつた。これらの結果は第1表に示す通りである。

第1表

	ジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリブロビレンオキサイドコポリマーを併用したクラフト蒸解(特開昭53-74106号の方法)	ジヒドロジヒドロキシアントラセンのみを添加したクラフト法
蒸解歩留率	49.6	48.6
カツバーレ	40	42
比破壊度	7.3	6.9
破断長さ	8.5	8.2
比引張度	170	170

実施例2

広葉樹チップ700gを4Lのオートクレー

ブに詰め、これにNaOH 1.5.5g(Na₂Oとして)のソーダ蒸解液を加え、さらにジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリブロビレンオキサイドコポリマー(東邦化学製FT-257)をそれぞれ対チップ重量0.02gと0.01gを添加し、165℃で75分間蒸解した。一方比較のため通常のソーダ法およびソーダ法にジヒドロキシアントラセンのみを0.02gを添加した蒸解も行なつた。

これらの結果を第2表に示す。

第2表

	ジヒドロキシアントラセンと ポリエチレンオキサイドポリ ブロビレンオキサイドコポリ マーを併用したソーダ法(特 開昭53-74106号の方法)	ジヒドロキシアントラセンを 通常のソーダ法(特 開昭53-74106号の方法)
蒸解歩留率	54.8	53.9
カツバーレ	44	50
比破壊度	4.7	4.8
破断長さ	6.3	6.1
比引張度	110	100

実施例 3.

亜麻 400 g を 4 l のオートクレーブに詰め、これに Na_2SO_4 1.8 g, NaOH 3 g を含む蒸解液を加え、さらにジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリマー（三井化成製イオネット 300）をそれぞれ 0.05 g, 0.005 g 添加し、180°Cで 4 時間蒸解した。別に比較のためジヒドロジヒドロキシアントラセンのみを 0.05 g 添加した亜麻ソーダ法及び通常の亜麻ソーダ法について蒸解試験を行なつた。

これらの結果を第 3 表に示す。

第 3 表

ジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリマーを併用した亜麻ソーダ法
亜麻ソーダ法（本発明）
76104号の方法

	蒸解歩留り	63.7	62.5	58.5
カツバーアル	6	8	12	
破断長さ	9.2	8.9	7.6	
比引張度	190	190	170	

第 4 表
ジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリマーを併用したソーダ法
ジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリマーを併用したソーダ法
通常のクラフト法
(本発明)

	蒸解歩留り	54.9	53.8	53.0	53.1	52.9
カツバーアル	4.6	5.1	6.5	6.4	7.9	
比引張度	4.7	4.2	3.7	3.6	3.1	
破断長さ	6.5	6.1	5.6	5.5	4.5	
比引張度	11.5	11.5	10.5	10.5	10.0	

実施例 4.

広葉樹チップ 700 g を 4 l のオートクレーブに詰め、これに NaOH 15.5 g (Na_2O として) のソーダ蒸解液を加え、さらに 1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドポリマー（東邦化学製 PT 257）をそれぞれチップの乾燥重量に対し、0.02 g と 0.005 g を添加し、155°Cで 7.5 分間蒸解した。

一方比較のため水に不溶性のアントラキノンについても同様の実験を行なつた。

これらの結果を第 4 表に示すが、本発明の水に可溶性のジヒドロジヒドロキシアントラセンには促進剤の併用効果があるが、水に不溶性のアントラキノンには併用効果はないことがわかる。

実施例 5.

針葉樹チップ 600 g を 4 l オートクレーブに詰め、これに活性アルカリ 3.7 g、強化度 25% のクラフト蒸解液を加え、さらにジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリオキシエチレントリステリルフェニルエーテルフュート（東邦化学社製 FL-57D）をそれぞれ 0.03 g と 0.003 g 対チップ重量換算して 170°Cで 7.5 分間蒸解した。

一方比較のため通常のクラフト法およびクラフト法にジヒドロジヒドロキシアントラセンのみを 0.03 g 添加した蒸解を行なつた。これらの結果は第 5 表に示す通りである。

カ 6 表

ジヒドロジヒドロキシアントラゼンとポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルハサルフェートを併用したクラフト法 (本発明)	ジヒドロジヒドロキシアントラゼンを添加したクラフト法 (特開昭53-74104の方法)	通常のクラフト法
溶解歩留率	47.5	46.7
カツバー値	8.2	3.6
比破裂度	7.9	7.3
裂断強度	9.0	8.5
比引裂度	170	170